Ueber

Induline und Safranine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Alfred Zängerle
aus Isny.

Tag der mündlichen Prüfung 11. Juli 1894.

Kempten.
Verlag der Jos. Kösel'schen Buchhandlung.
1895.

Ueber

Induline und Safranine.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Alfred Zängerle
aus Isny.

Tag der mündlichen Prüfung 11. Juli 1894.

Kempten.
Verlag der Jos. Kösel'schen Buchhandlung.
1894.

Meinem lieben Vater

in

Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543501_0147

Die ersten Angaben in der Literatur über diese beiden Farbstoffklassen, welche zu einander in sehr naher Beziehung[1]) stehen, zielen darauf ab, die empirische Zusammensetzung des Farbstoffmoleküls zu geben. So stellten Hofmann und Geyger durch Einwirkung von salpetriger Säure und Arsensäure auf reines flüssiges Toluidin ein Safranin[2]) dar und fanden für das Reaktionsprodukt die Formel $C_{21}H_{20}N_4$. Sie hielten den Körper für ein Condensationsprodukt des Toluidins, indem bei seiner Bildung drei Moleküle Monamin zu einem Atomcomplex in der Weise zusammentreten, dass drei Wasserstoffatome durch ein Stickstoffatom ersetzt und vier weitere Wasserstoffatome wegoxydirt werden.

$$3\,C_7H_9N + HNO_2 = C_{21}H_{24}N_4 + 2H_2O.$$

$$C_{21}H_{24}N_4 \text{ minus } 4H = \underset{\text{Safranin.}}{C_{21}H_{20}N_4}$$

Der Name Safranin[3]) rührt von Felix Duprey her, welcher die Oxydation der Mauveine durch Baryumsuperoxyd und das Erhitzen von Anilin in eisessigsaurer Lösung mit Bleinitrat 1865 in Frankreich patentirte.

Perkin hatte für sein 1856 entdecktes Mauvein,[4]) dem zuerst bekannt gewordenen Repräsentanten der Safraninfarb-

---

1) Lieb. Ann. 266, 258.
2) Ber. V. 532.
3) Schultz, „Chemie des Steinkohlentheers“ II. 766.
4) Schultz, „Chemie des Steinkohlentheers“ II. 765.

stoffe die Zusammensetzung $C_{27}H_{24}N_4$ gefunden, welche Hofmann und Geyger zu der Vermutung führte, in dem Mauvein Perkins ein phenylirtes Safranin[1]) zu erblicken.

$$C_{27}N_4H_{24} = C_{21}H_{19}\ (C_6H_5)\ N_4.$$

Die ersten theoretischen Aufschlüsse über das 1867 von Schiendl[2]) in Wien entdeckte Magdalaroth oder Naphtalinroth verdanken wir ebenfalls Hofmann und Geyger. Sie zeigten, dass dieser Farbstoff[3]) drei Molekülen Naphtylamin entspricht, von denen sich drei Wasserstoffmoleküle getrennt haben, und dass er durch die Einwirkung des Naphtylamins auf das Azodinaphtyldiamin unter Abspaltung von einem Molekül Ammoniak gebildet wird.

$$\underset{\text{Azodinaphtyl-diamin}}{C_{20}H_{15}N_3} + \underset{\text{Naphtyl-amin}}{C_{10}H_9N} = \underset{\text{Naphtalin-roth.}}{C_{30}H_{21}N_3} + NH_3.$$

Dieses Resultat führte zu dem weiteren Ergebnis, dass auch in der Benzolreihe eine analoge Reaktion möglich ist.

Die Bildung des durch Erhitzen von Azodiphenyldiamins mit salzsaurem Anilin erhaltenen blauen Körpers, von Hofmann Azodiphenylblau benannt, verläuft genau so, wie bei dem analogen Versuch in der Naphtalinreihe. Ein Molekül Azodiphenyldiamin und ein Molekül Anilin treten unter Abspaltung eines Ammoniakmoleküls zu dem blauen Körper zuzusammen.

$$\underset{\text{Azodiphenyl-diamin}}{C_{12}H_{11}N_3} + \underset{\text{Anilin}}{C_6H_7N} = \underset{\text{Azodiphenyl-blau}}{C_{18}H_{15}N_3}{}^{4}) + H_3N.$$

Die ersten eingehenden Untersuchungen über das Azodiphenylblau, welches als das einfachste Indulin[5]) zu betrachten ist und dieselbe Zusammensetzung wie das Violanilin von

---

1) Ber. V. 532.
2) Schultze, „Chemie des Steinkohlentheers“ II. 796.
3) Ber. V. 472.
4) Ber. V. 474.
5) Schultz, „Chemie des Steinkohlentheers“ II. 804.

Girard, de Laire und Chapeteaud zeigt, stammen von v. Dechend und Wichelhaus. Staedeler[1]) hatte bei der Einwirkung von Anilin auf Nitrobenzol einen blauen Farbstoff gefunden, obwohl seine Versuche auf die Gewinnung eines roten Farbstoffs abzielten.

F. von Dechend und Wichelhaus[2]) wiederholten die Staedeler'schen Versuche unter Einhaltung der einfachsten Bedingungen mit reinem Anilin und reinem Nitrobenzol. Sie erkannten das Staedeler'sche Blau als Triphenylendiamin und stellten für die Bildungsweise dieses Körpers aus Anilin und Nitrobenzol folgende Gleichung auf.

$$2\,C_6H_5NH_2 + C_6H_5NO_2 = C_{18}H_{12}N_2 + NH_3 + 2\,H_2O.$$

Zur Erklärung dieser Reaktion stellen sich die beiden Forscher die Frage, ob sich zuerst Ammoniak oder Wasser abspaltete, ob ferner beide Moleküle Wasser zugleich oder nach einander austraten, und ob in erster Phase Anilin auf Anilin oder Anilin auf Nitrobenzol wirkte, weil jede dieser Annahmen verschieden zusammengesetzte Zwischenprodukte voraussehen lässt. Bei der Annahme, dass zuerst NH_3 austritt, entsteht als Zwischenprodukt bei der Bildung von Triphenylendiamin— Diphenylamin.

$$C_{12}H_{11}N + C_6H_5NO_2 = C_{18}H_{12}N_2 + 2\,H_2O.$$

Diphenylamin.

Nimmt man an, dass zuerst Wasser und dann Ammoniak austritt, so führt die Gleichung

$$2\,C_6H_5NH_2 + C_6H_5NO_2 = 2\,H_2O + C_{18}H_{15}N_3$$

auf ein Zwischenprodukt, welches die Zusammensetzung des Hofmann'schen Azodiphenylblau, sowie des Violanilins von de Laire hat.

Dieses als identisch mit Azodiphenylblau erwiesene Zwischenprodukt gab beim Erhitzen auf 215° Triphenylendiamin unter Ammoniakabspaltung. Zergliedert man den Prozess des Wasseraustritts aus Nitrobenzol und Anilin noch weiter

1) Fehling, „Neues Handwörterbuch der Chemie“ III. 794.
2) Ber. VIII. 1609.

so gibt die Gleichung für den Austritt des ersten Moleküls Wasser als Zwischenprodukt das Azoxybenzol.

$$C_6H_5NO_2 + C_6H_5NH_2 \text{ minus } H_2O = \underset{\text{Azoxybenzol.}}{C_{12}H_{10}N_2O}$$

Es entsteht auch aus Azoxybenzol mit salzsaurem Anilin das Azodiphenylblau.

$$\underset{\text{Azoxybenzol.}}{C_{12}H_{10}N_2O} + C_6H_5NH_2 = \underset{\text{Azodiphenylblau.}}{C_{18}H_{15}N_3} + H_2O.$$

Ob Azoxybenzol wirklich bei der Triphenylendiaminbildung als Zwischenprodukt auftritt, hat sich nicht entscheiden lassen.

von Dechend und Wichelhaus halten es für richtiger, den Prozess so zu deuten, dass zuerst Wasser, dann NH_3 austritt, wodurch dann die Entstehung von Azodiphenylblau angenommen wird. Dem Azodiphenylblau entspricht das Rosanilin[1]), wenn man an Stelle von reinem Anilin und Nitrobenzol methylhaltige Produkte in's Spiel bringt.

Nietzki[2]) glaubt dem Azodiphenylblau folgende Constitution geben zu können:

$$C_6H_5 - N = N - C_6H_4\ (NH_2)$$
$$\diagdown\!\diagup$$
$$C_6H_4$$

indem eine Phenylengruppe zwischen die doppelt gebundene Stickstoffatome tritt. Dem Triphenylendiamin würde hienach folgende Formel zukommen

$$C_6H_4 = N - C_6H_4 - N = C_6H_4.$$

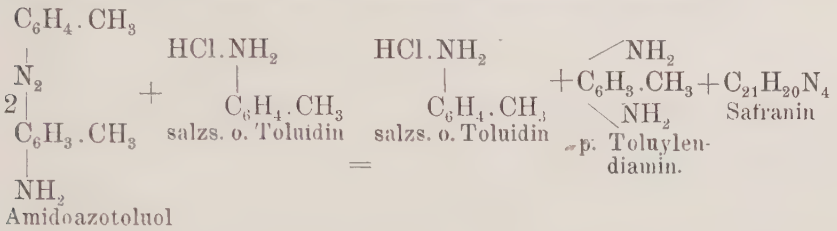
Nach der obigen Constitutionsformel dürften nur zwei vertretbare Wasserstoffatome vorhanden sein.

Im Gegensatz zu Hofmann und Geyger, welche die Safraninbildung als einen Oxydationsprozess des Toluidins erklärten, fand O. N. Witt[3]), dass Salzsäure allein den Farb-

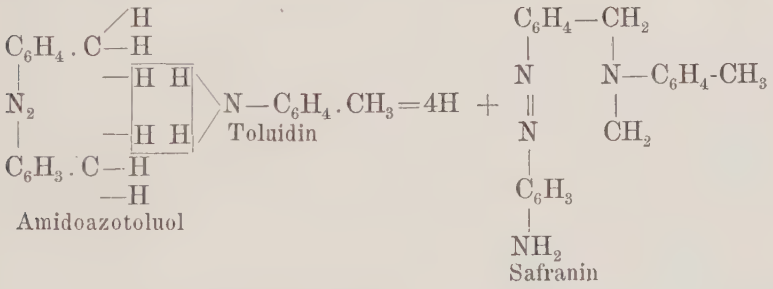
---

1) Ber. VIII. 1615.
2) Ber. X. 669.
3) Ber. X. 874.

stoff zu bilden vermag. Er suchte nun die Safraninbildung aus Amidoazoorthotoluol und salzsaurem Orthotoluidin so zu deuten, dass unter dem Einfluss der Salzsäure die Reduktion eines Moleküls Amidoazotoluols stattfindet, indem vier Wasserstoffatome teils dem Toluidin theils einem Molekül Amidoazotoluol nach folgender Gleichung entzogen werden.



Nach O. N. Witt entstehen bei der Einwirkung salzsaurer aromatischer Amine auf Amidoazokörper stets Farbstoffe von zwei verschiedenen Klassen. Reagirt nämlich ein Molekül des einen auf ein Mosekül des anderen unter Austritt eines Molekül Salmiak, so entstehen Induline; findet aber nur die Abspaltung zweier Moleküle Wasserstoff statt (unter gleichzeitiger Reduktion eines zweiten Moleküls des Amidoazokörpers), so gehört der entstandene Farbstoff zu den Safraninen. Im Strukturbild des Safranins nimmt Witt eine unveränderte Azogruppe, sowie einen Atomcomplex $CH_2.N.CH_2$ an.



Nietzki hat eine Reihe von Bildungsweisen für Safraninartige Körper veröffentlicht. Paraphenylendiamin[1]) gibt safraninartige Körper — als Oxydationsmittel diente $K_2Cr_2O_7$ —

1) Ber. XVI. 465.

1) mit 2 Molekülen Anilin, Ortho oder Metatoluidin;

2) mit 1 Molekül Anilin, Ortho oder Metatoluidin und 1 Molekül Paratoluidin;

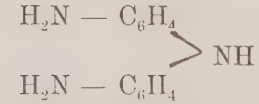
3) mit einem Molekül Mono oder Dimethylanilin und einem Molekül eines primären Monamins beliebiger Stellung, nicht aber mit secundären oder tertiären Basen oder mit Paratoluidin allein.

Ferner gibt Paradiamidodiphenylamin mit dem gleichen Molekül eines primären Monamins von beliebiger Stellung zusammenoxydirt Safranine.

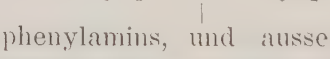
Die zuletzt aufgeführte Bildungsweise gibt einen weiteren Aufschluss über die Constitution der Safranine.

Nietzki baute den bereits von Witt dargestellten und Phenosafranin benannten Körper aus Anilin und Paradiamidodiphenylamin auf. Die Analyse führte zu einer Formel $C_{18}H_{16}N_4$.

Nietzki nimmt nun im Safraninmolekül analog dem Diamidodiphenylamin zwei Amidogruppen an

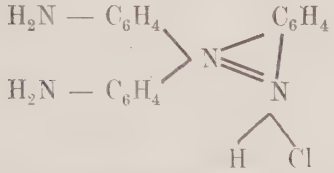


(Diamidodiphenylamin),

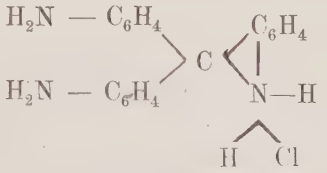
weil es ihm gelang, aus Diaethylparaphenylendiamin, Diaethylanilin und Anilin ein Tetraaethylsafranin[1]) darzustellen. Im Safraninmolekül seien zwei amidirte Reste durch ein Stickstoffatom verkettet, welches zu den beiden Amidogruppen in der Parastellung steht. Das einfachste Safranin enthält mithin die Gruppe  den Rest des Paradiamidodiphenylamins, und ausserdem eine stark basische, den Ammoniumgruppen analoge Gruppe, welche weder acetylirt noch diazotirt werden kann, deren Constitution von Nietzki nicht aufgeklärt ist. Er nimmt an, dass im Safra-

1) Ber. XVI. 472.
2) Ber. XVI. 476.

nimmolekül ein fünfwertiges Stickstoffatom drei Benzolkerne verkettet und kommt damit zu einer dem Rosanilin analogen Formel.

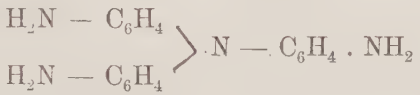


Safraninchlorhydrat



Rosanilinchlorhydrat

Das durch Lösen der doppelten Stichstoffbindung und Eintreten von Wasserstoff gebildete Leukosafranin würde ein Triamidotriphenylamin



sein.

Das Phenosafranin liess sich acetyliren und diazotiren. Aus den basischen Eigenschaften der erhaltenen Produkte lässt sich schliessen, dass die im Safranin enthaltene stark basische Gruppe nicht angegriffen wird. Ebenso gelang Nietzki die Darstellung von Diaethylsafranin [1]) durch Oxydation von Diaethylparaphenylendiamin und Anilin und er erhielt einen diesem fuchsinroten Farbstoff isomeren Körper durch Oxydation von gleichen Molekülen Paraphenylendiamin, Diaethylanilin und Anilin. Sowohl das α wie das β Diaethylsafranin liessen sich diazotiren. Bei der Bildung der Diazokörper sind beide Amidogruppen beteiligt. Alle durch Alkoholreste substituirten Safranine zeigen wie das Safranin selbst die Eigenschaft, bei der Reduktion sehr leicht oxydirbare Leukokörper zu bilden. Die Safranine sind das Produkt einer zweiten Reaktionsphase [2]). Die grün und blau gefärbten Zwischenprodukte zersetzen sich beim Erwärmen unter Bildung von Safranin. Hieher gehört das Toluylenblau von Witt, ein Körper, der zwei Atome Wasserstoff mehr enthält,

1) Ber. XVI. 470.
2) Ber. XVI. 472.

wie das dazu gehörige Safranin das Toluylenrot. Dem Toluylenblau gibt Nietzki die Formel

$$(CH_3)_2N - C_6H_4 - \underset{\diagdown \; NH \; \diagup}{N - C_7H_6} - NH_2$$

Das grüne Zwischenprodukt scheint mit dem Bindschedler'schen grünen Körper identisch zu sein. welcher von diesem Forscher aus Dimethylanilin und Dimethylphenylendiamin dargestellt wurde. Durch Alkali wird der Körper blau, durch Säuren in Violett umgeändert. Die Analyse des Zinksalzes führte zur Formel $C_{16}H_{23}N_3Cl_2 + Zu\ Cl_2$

$$HCl(CH_3)_2 = N - C_6H_4 - \underset{\substack{|\\ H}}{N} - C_6H_4 \,.\, N = (CH_3)_2HCl$$
$$+ Zu\ Cl_2$$

Daraus, dass das blaue Oxydationsprodukt aus Anilin und Paraphenyldiamin bei der Reduktion in Diamidodiphenylamin übergeht, schliesst Nietzki, dass die Leukobase des grünen Körpers ein Tetramethyldiamidodiphenylamin sei. Durch Oxydation wird es wieder in den grünen Körper übergeführt. Dieser enthält zwei Wasserstoffatome weniger und gehört offenbar zu den Imidkörpern.

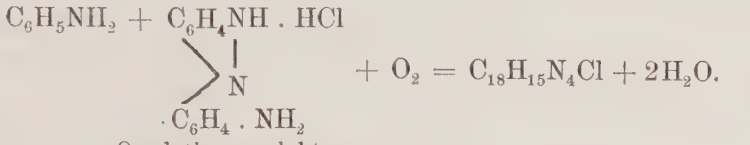
Die Bildung von Indulin aus Phenylamidoazobenzol und Anilin erklärt Witt[1]) in der Weise, dass eine Sprengung der Azogruppe unter Reduktion derselben stattgefunden habe. Der dazu nötige Wasserstoff sei dem Anilin entzogen, und dieses letztere sei dabei mit dem in der Reduktion des Azokörpers gebildeten Amidodiphenylamin (Phenylparaphenylendiamin) zu Indulin zusammengetreten. Die Induline entstünden also ähnlich wie die Farbstoffe der Toluylenblaureihe und der Safraningruppe durch Entwasserstoffung eines Gemisches von Monamin und Paradiamin.

Nietzki[2]) hatte gefunden, dass die Safranine das Produkt einer zweiten Reaktionsphase seien. Von den Zwischen-

1) Ber. XVII. 75.

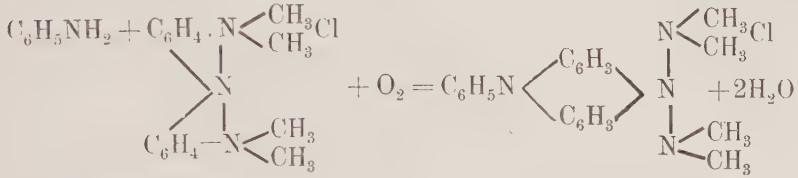
2) Ber. XVI. 472.

produkten ausgehend, welche bei der Oxydation von Paradiaminen mit aromatischen Monaminen entstehen, stellt Andressen[1]) für die Bildung der Glieder der Safraningruppe folgende Gleichung auf:



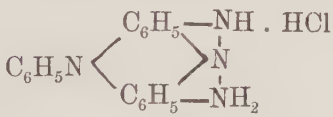
Oxydationsprodukt aus Paradiamin und aromatischen Monamin.

Ein derartiges grünes Zwischenprodukt, von Nietzki als identisch mit dem Bindschedler'schen Grün erklärt, gibt gemeinschaftlich mit einem primären aromatischen Monamin oxydirt nach Andressen ein Tetramethylsafranin im Sinne der Gleichung



Bindschedler's Grün — Tetramethylsafranin

welches sowohl in seinen chemischen Eigenschaften als auch in Bezug auf seine Constitution grosse Aehnlichkeit mit dem Methylenblau zeigt. Nach Andressen scheint beim Safranin



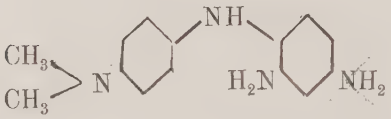
das zweite Monamin in die Orthostellung zum die Kerne verbindenden Stickstoff einzugreifen. Hiefür spricht Folgendes:

Die von O. N. Witt durch gemeinschaftliche Oxydation von Paradiaminen mit Metadiaminen zuerst dargestellten blauen Produkte (Toluylenblau) liefern bei der Oxydation für sich einen Safraninkörper. Da diese blauen Verbindungen sich nur dann glatt bilden, wenn das Metadiamin eine freie Parastellung in

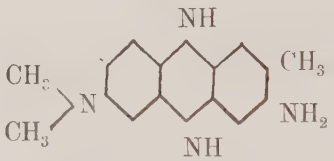
---

1) Ber. XIX. 2213.

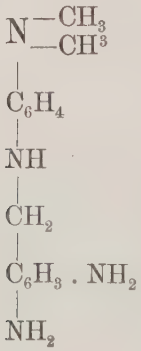
Bezug auf eine Amingruppe enthält, so ist anzunehmen, dass der Leukoverbindung des blauen Oxydationsproduktes von Dimethylparaphenylendiamin und Metaphenylendiamin die Constitution



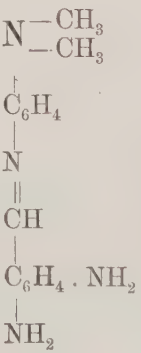
zukommt, dass hiemit eine Amidogruppe des Metadiamins in der Orthostellung zum die Kerne verbindenden Stickstoff steht, und dass weiter bei der Oxydation zum zugehörigen Safranin diese Amingruppe in die entsprechende Orthostellung des anderen Kerns eingreift. Die Constitution des Toluylenrots von Witt resp. dessen Leukoverbindung wäre durch das Schema



auszudrücken, während O. N. Witt[1]) sein Toluylenblau als Azogruppe auffasst, in der eines der Stickstoffatome durch den dreiwertigen Complex C—H vertreten wird,



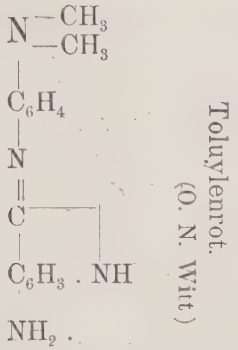
Leukotoluylenblau



Toluylenblau

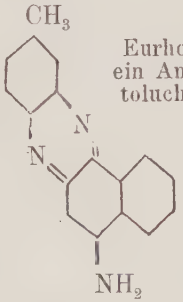
1) Ber. XII. 936.

und dem Toluylenrot eine ähnliche Constitution zuschreibt.



Toluylenrot. (O. N. Witt.)

Die Constitutionserkenntnis der Safranine wurde wesentlich gefördert durch die von O. N. Witt entdeckten und als Eurhodine[1]) bezeichneten Farbstoffe. Diese Körper, welche durch Einwirkung von salzsaurem α-Naphtylamin auf Orthoamidoazokörper entstehen, zeigen in ihrem Strukturbild eine ringförmige Verkettung.



Eurhodin (Witt), ein Amidonaphtyltoluchinonoxalin.

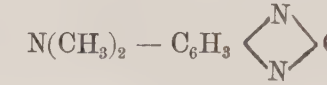
Nach O. N. Witt ist das acetylirte Toluylenrot diesem Körper sehr ähnlich.

Im Anschluss an die Arbeiten Witt's suchten nun A. Bernthsen und H. Schweitzer[2]) die Constitution des Toluylenrot aufzuklären. In dem Toluylenrot Witt's $C_{15}H_{16}N_4HCl$, welches durch Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf Metatoluylendiamin und Oxydation des zunächst gebildeten Toluylenblaus entsteht, wurde die Amidogruppe durch salpetrige Säure

1) Ber. XIX. 441.
2) Ber. XIX. 2604.

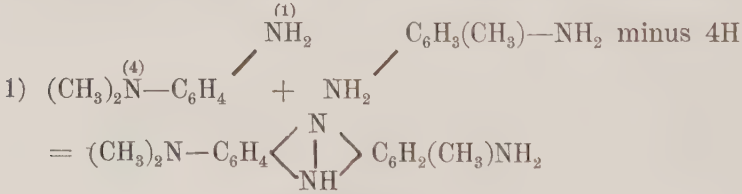
eliminirt. Das entstehende Produkt zeigte grosse Aehnlichkeit mit dem Eurhodin. Der durch Diazotiren dieses Farbstoffes entstehende Körper besitzt die Zusammensetzung $C_{15}H_{15}N_3$.

Wie aus dem Folgenden hervorgeht, liegt hier das Dimethylamido-methylphenazin vor

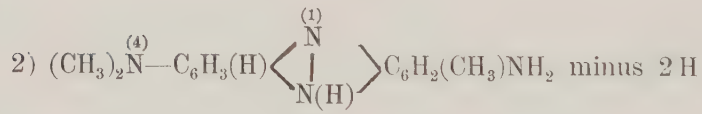


Durch Anwendung von p-Phenylendiamin statt Nitrosodimethylanilin, d. h. durch Zusammenoxydiren des ersteren mit Metatoluylendiamin erhält man ein einfaches Toluylenblau und dann ein Toluylenrot, welche beide an Stelle der Gruppe $N\langle^{CH_3}_{CH_3}$ die Amidogruppe enthalten.

Wird dieses einfachste Toluylenrot $C_{13}H_{14}N_4HCl$ in analoger Weise mit salpetriger Säure behandelt, so werden zwei Amidgruppen gegen Wasserstoff ersetzt, und es resultirt eine Substanz, die mit dem Methylphenazin identisch und mit dem Claus'schen Azophenylen (Phenazin) homolog ist. Das Phenazin (Methylphenazin) ist die Muttersubstanz der Farbstoffe der Toluylenrotgruppe. Für die Bildung des Toluylenrot geben Bernthsen und Schweizer[1]) folgende Gleichung:



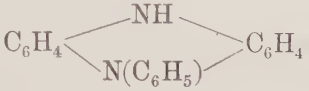
Toluylenblau.



Toluylenrot.

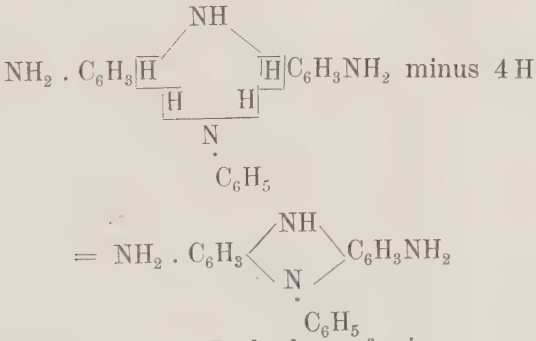
1) Ber. XIX. 2606.

Da die Indamine (das Toluylenblau, Toluylenrot) nach Nietzki[1]) als Zwischenprodukte bei der Darstellung der Safranine auftreten, so schliesst A. Bernthsen[2]) daraus, dass das Phenazin nicht nur die Muttersubstanz der Farbstoffe der Toluylenrotgruppe, sondern auch der Safranine ist. Bereits jetzt erscheint eine Formel für das Phenosafranin beachtenswerth, nach welcher seine Leukoverbindung ein Diamidoderivat des in einer Imidgruppe phenylirten Hydrophenazins ist.



Der einfachste Vertreter der Safraningruppe, dessen Trimethylderivat das gewöhnliche Safranin $C_{18}H_{14}N_4HCl$ darstellt, ist das Phenosafranin $C_{18}H_{14}N_4HCl$ Witt's.

Dasselbe enthält im Vergleich zum einfachsten Toluylenrot, dem Diamidophenazin $C_{12}H_6N_2(NH_2)_2 = C_{12}H_{10}N_4$ noch einen weiteren Benzolrest und unterscheidet sich von genannter Verbindung in der Zusammensetzung um C_6H_4, d. h. es leitet sich von ihr durch Austausch von H gegen C_6H_5 ab. Bernthsen nimmt nun gestützt auf die Untersuchungen von Nietzki an, dass die Phenylgruppe sich an demjenigen Stickstoffatom befindet, welches die zweitmalige Verbindung der beiden anderen Benzolreste übernimmt. So entsteht die Leukoverbindung des Phenosafranins durch Oxydation eines Gemenges gleicher Moleküle p-Diamidodiphenylamin und Anilin nach folgender Gleichung.

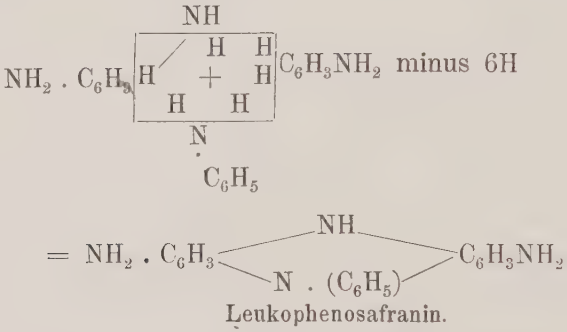


Leukophenosafranin.

1) Ber. XVI. 472.
2) Ber. XIX. 2690.

Das Amin muss ein primäres sein, denn Mono und Dimethylanilin geben keine Safranine, dagegen die 3 Toluydine wie Nietzki gezeigt hat.

Die gewöhnliche Safraninbildung durch gemeinsame Oxydation von einem Molekül eines Paradiamins mit zwei Molekülen eines Monamins veranschaulicht nach Bernthsen die Gleichung



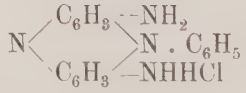
Leukophenosafranin.

1 Molek. $C_6H_4(NH_2)_2$ + 2 Mol. $C_6H_5NH_2$

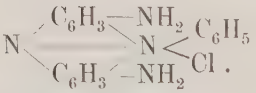
Es geht daraus hervor, dass die Safranine zwei Amidogruppen enthalten, und dass in einem der beiden Monaminmoleküle die Parastellung zum Amid-Stickstoff nicht besetzt sein darf. Das Phenosafranin enthält nach Nietzki zwei Atome Wasserstoff weniger wie die zugehörige Leukoverbindung.

Bernthsen entscheidet noch nicht endgiltig, welche Formel der Constitution des Safranins entspricht. Er stellt zwei Strukturformeln für das salzsaure Phenosafranin auf.

I.

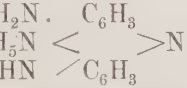


II.



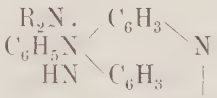
Nach der zweiten Formel wäre das Safranin ein eigentliches Phenazinderivat, ein Diamidophenylphenazoniumchlorid.

Die Eurhodinformel auf die Safranine anzuwenden hält Nietzki[1]) für verfrüht. In der von Bernthsen aufgestellten Formel, in welcher das Safranin als ein Diamidophenylphenazoniumchlorid erscheint, findet Nietzki die bisher nicht beobachtete Chlorphenylammoniumgruppe auffallend. Bei Beurteilung der Bernthsen'schen Formel constatirt Nietzki zunächst, dass die von ihm dargestellten Diaethylsafranine, ebenso die Dimethylsafranine verschieden seien, und erklärt, solange die alkylirten Safranine nicht für identisch erwiesen werden können, sei die angeführte Bernthsen'sche Formel nicht giltig, weil sie zwei isomere Biderivate nicht zulässt. Was nun die sowohl von Andressen wie von Bernthsen für das Safranin aufgestellte Formel

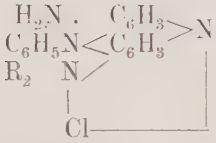


betrifft, so sind nach Nietzki hier zwei isomere Diaethylsafranine möglich, nämlich:

A.



B.

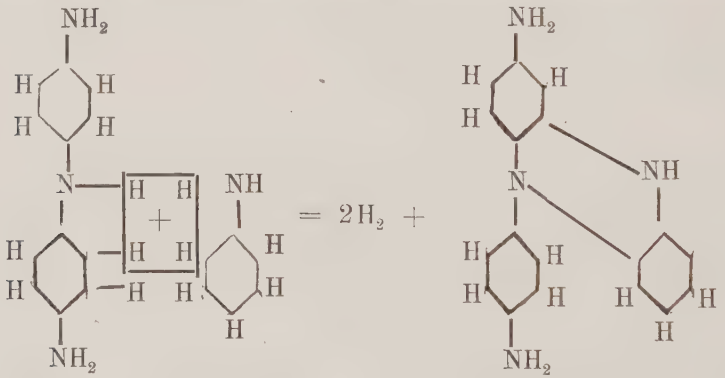


Nach Angabe dieses Forschers ist es noch gar nicht erwiesen, dass bei der Safraninbildung das zweite Monamin nur mit dem Stickstoff in den Diamidodiphenylaminrest eingreift. Ebenso gut kann eine Kerncondensation eintreten.

O. N. Witt[2]) kann sich nicht für die von Bernthsen und Andressen aufgestellten Safraninformeln entscheiden. Nach seiner Ansicht erklären sie nicht die über allen Zweifel erhabene Nichtidentität der isomeren dialkylirten Safranine; ferner gehen

1) Ber. XIX. 3020.
2) Ber. XIX. 3122.

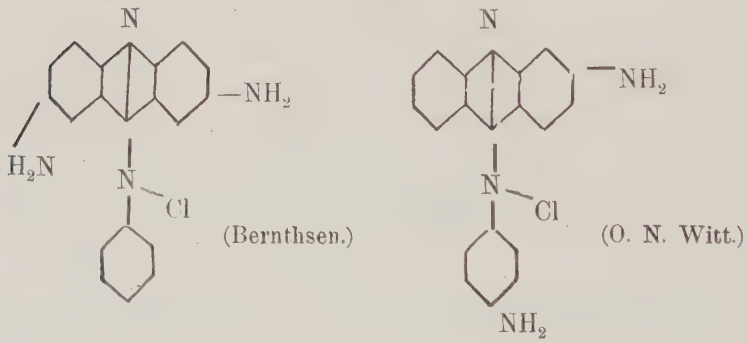
beide Formeln von der Voraussetzung aus, dass in zunächst gebildetem Diparaamidodiphenylamin ein weiteres Molekül eines primären Amins in zwei Orthostellungen verkettend mit seinen Stickstoffvalenzen eingreift. Nach O. N. Witt liegt in der Annahme, dass bei der gemeinsamen Oxydation von Diamidodiphenylamin und Anilin das erstere nur in seinen Kohlenstoffkernen, das letztere nur am Stickstoff angegriffen werden soll, etwas Gezwungenes. Nach seiner Ansicht tritt der Wasserstoff stets in Atompaaren aus, und zwar wird fast stets das eine Wasserstoffatom einer Kohlenstoffaffinität entzogen, das andere vom Stickstoff geliefert. So gelangt O. N. Witt für das Phenosafranin resp. dessen Leukoverbindung zu einer Formel, welche wie die von Bernthsen das Phenosafranin als Diamidophenazoniumchlorid auffasst und sich von der Bernthsen'schen Formel nur durch die Stellung der Amidogruppen unterscheidet.



Austritt des Wasserstoffs in Atompaaren

asymmetrische Formel des Leukosafranins.

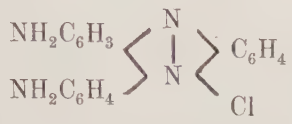
Salzsaures Phenosafranin.



(Bernthsen.)

(O. N. Witt.)

Auf Veranlassung von Nietzki wurden von O. Lehmann die beiden bisher bekannten Dimethylsafranine krystallographisch untersucht und als nicht identisch befunden. Auf Grund dieses Befundes erklärt A. Bernthsen[1]), dass die Forschung nunmehr mit der asymmetrischen Phenosafraninformel zu rechnen habe.



Der Schlüssel zum Eingang in die Gruppe der Induline[2]) ruhte in der Strukturerkenntnis des Azophenins. Dieser merkwürdige Körper war zuerst von Kimich[3]) in den Reaktionsprodukten der Einwirkung von Nitrosodimethylanilin oder Nitrosophenol auf essigsaures Anilin aufgefunden worden, indem Kimich annahm, dass der Nitrosokörper an der Reaktion teilnehme. Die Analyse führte zu der Zusammensetzung $C_{36}H_{29}N_5O$. Für das Azophenin gibt es eine unzählige Menge von Bildungsweisen.[4])

Witt[5]) hatte Azophenin bei der Zersetzung des Diphenylnitrosamins durch Anilin erhalten und gelangte auf Grund des analytischen Befundes zu einer sauerstofffreien Formel $C_{36}H_{29}N_5$, welche von O. Fischer und E. Hepp[6]) bestätigt wurde. Nach O. N. Witt[7]) ist das Azophenin als regelmässiges Zwischenprodukt der Indulinschmelze zu finden. Wird eine normale Indulinschmelze aus 2 Teilen Amidoazobenzol, 1 Teil salzsaurem Anilin und 4 Teilen Anilin anstatt auf 125—130°, nur auf 80 bis 90° erhitzt, so scheidet sich Azophenin in Krystallen aus. Als Nebenprodukt treten regelmässig Salmiak und Paraphenylendiamin auf, nach O. N. Witt ein Beweis dafür, dass eine

1) Ber. XX. 180.
2) Ber. XXV. Refer. 1083.
3) Ber. VIII. 1028.
4) Ber. XX. 2479.
5) Ber. X. 1311.
6) Ber. XX. 2480.
7) Ber. XX. 1538.

Phenylirung und eine Reduktion von Amidoazobenzol stattgefunden habe. Das Azophenin sei nach dieser Bildungsweise kein Umwandlungsprodukt des Amidoazobenzols, sondern ein Entwasserstoffungsprodukt des Anilin. Witt fasst das Azophenin als einen Azofarbstoff[1]) von sehr complizirter Struktur auf, weil dasselbe bei der Reduktion mit Zink und Salzsäure Anilin liefert, in welchem auf der einen Seite einer oder mehrerer Azogruppen —N=N— der Phenylrest, auf der anderen aber ein bis jetzt nicht erforschtes Radikal sitzt. Wird das als Zwischenprodukt oben genannter Indulinschmelze gewonnene Azophenin auf 125 bis 130° erhitzt[2]), so entstehen ausser dem typischen Indulin $C_{18}H_{15}N_3$ auch noch die beiden höheren Induline $C_{30}H_{23}N_5$ und dessen Phenylderivat $C_{36}H_{27}N_5$, welche Witt als unter Wasserstoffentziehung zu Stande kommende Condensationsprodukte des Anilin betrachtet.

Im Allgemeinen wurden von H. Caro[3]) die durch Erhitzen eines Gemenges von Aminen und Azoverbindungen darstellbaren, dem Körper $C_{18}H_{15}N_3$ analogen Farbstoffe als Induline bezeichnet.

O. Fischer und E. Hepp[4]) war es gelungen, aus p-Nitrosodiphenylamin mit salzsaurem Anilin durch Erhitzen Azophenin und durch stärkeres Erhitzen Induline zu gewinnen. Von dieser neuen Bildungsweise des Azophenins und Indulins ausgehend nehmen O. Fischer und E. Hepp[5]) im Gegensatz zu O. N. Witt, welcher die Azophenin- und Indulinbildung lediglich als einen Oxydationsprozess des Anilins darstellt, in Uebereinstimmung mit Kimich an, dass die Nitrosokörper an der Reaktion beteiligt sind.

Für diese Ansicht spricht:

1) dass p-Chlornitrosodiphenylamin mit Anilin ein Monochlorazophenin liefert.

---

1) Ber. XX. 2659.

2) Ber. XX. 1539.

3) Schultz, „Chemie des Steinkohlentheers“ II. 803, und Fehling, „Neues Handwörterbuch der Chemie“ III. 789.

4) Ber. XX. 2479.

5) Ber. XX. 2479.

2) dass aus Metoxynitrosodiphenylamin ein Hydroxyazophenin entsteht;

3) dass p-Nitrosodiphenylamin mit p-Bromanilin ein Tetrabromazophenin gibt.

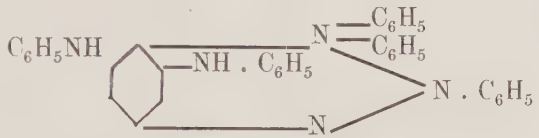
$$2C_{12}H_{10}N_2O + C_6H_5NH_2 = C_{36}H_{29}N_5 + 2H_2O + NH_3 + C_{12}H_{12}N_2.$$

p-Nitroso-diphenylamin — Anilin — Azophenin — Amidodiphenylamin.

$$2C_{12}H_{10}N_2O + 4C_6H_4BrNH_2 = C_{36}H_{25}Br_4N_5 + C_{12}H_{12}N_2 + H_2O + NH_3$$

p-Nitroso-diphenylamin — p-Bromanilin — Tetrabrom-azophenin — Amidodi-phenylamin.

Jetzt erscheint zum erstenmal ein Strukturbild des Azophenins als das eines Chinonanilidderivates.[1])



Azophenin.

Für die Auffassung dieses Körpers als Chinonanilidabkömmling führen O. Fischer und E. Hepp an, dass Azophenin mit concentr. Schwefelsäure in einen sauerstoffhaltigen Körper und Anilin gespalten wird. Die Reaktion geht so vor sich, dass unter Aufnahme von zwei Molekülen Wasser zwei Anilinmoleküle gebildet werden und zwei Moleküle Hydroxyl in das neugebildete Molekül eintreten.

$$C_{36}H_{29}N_5 + 2H_2O = C_{24}H_{19}N_3O_2\,^{2}) + 2C_6H_5NH_2$$

Azophenin — sauerstoffhaltiges Spaltungsprodukt des Azophenins — Anilin.

Wiederholte Analysen des Azophenins führten die beiden Forscher[3]) zur Ueberzeugung, dass eine Formel $C_{30}H_{24}N_4$ den molekularen Verhältnissen des Azophenins mehr Rechnung trage.

---

1) Ber. XX. 2482.
2) Ber. XX. 2484.
3) Ber. XXI. 683.

Der Beweis für die Auffassung des Azophenins als Chinonanilidderivat gelang O. Fischer und E. Hepp glänzend durch den sicheren Identitätsnachweis der Spaltungsprodukte des Azophenins in äthyl- und methylalkoholischer Lösung mit Schwefelsäure als die zuerst von Zincke und v. Hagenbach dargestellten Körper

Anilidoaethoxybenzochinonanil[1])
und
Anilidomethoxybenzochinonanil,[2])

ferner dadurch, dass es gelang, aus Chinonanilid Azophenin zu gewinnen.

$C_6H_2\begin{cases}O\\N\,.\,C_6H_5\\NH\,.\,C_6H_5\\O\,.\,C_2H_5\end{cases}$
Anilidoaethoxybenzochinonanil.

$C_6H_2\begin{cases}O\\N\,.\,C_6H_5\\NH\,.\,C_6H_5\\O\,.\,CH_3\end{cases}$
Anilidomethoxybenzochinonanil.

$C_6H_2\begin{cases}N\,.\,C_6H_5\\NH\,.\,C_6H_5\\NH\,.\,C_6H_5\\N\,.\,C_6H_5\end{cases}$
Azophenin.

Es wurde bewiesen, dass das sauerstoffhaltige Spaltungsprodukt des Azophenins mit Schwefelsäure in äthylalkoholischer Lösung bei Siedetemperatur[3]) (die Spaltung bei einer 70° nicht übersteigenden Temperatur gibt Anilidoaethoxybenzochinonanil), für welches O. Fischer und E. Hepp die vorläufige empirische Zusammensetzung $C_{24}H_{19}N_3O_2$ fanden, identisch sei mit Chinondianilid

$$C_6H_2\begin{cases}O\\NH\,.\,C_6H_5\\NH\,.\,C_6H_5\\O\end{cases}$$

Die Spaltung des Azophenins in diesen Körper erfolgt nach der Gleichung

$$\underset{\text{Azophenin.}}{C_6H_2\begin{cases}N\,.\,C_6H_5\\NH\,.\,C_6H_5\\NH\,.\,C_6H_5\\N\,.\,C_6H_5\end{cases}} + 2H_2O = \underset{\text{Dianilidochinon.}}{C_6H_2\begin{cases}O\\NH\,.\,C_6H_5\\NH\,.\,C_6H_5\\O\end{cases}} + \underset{\text{Anilin.}}{2C_6H_5NH_2}$$

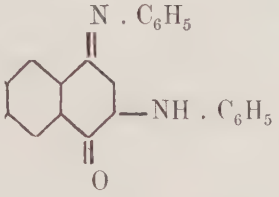
1) Ber. XXI. 676.
2) Ber. XXI. 677.
3) Ber. XXI. 2617.

Induline.

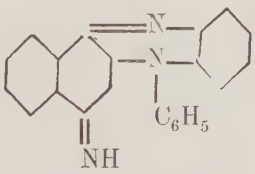
O. Fischer und E. Hepp haben eine grosse Anzahl der Induline der Benzol- und Naphtalinreihe dargestellt.

A. Induline der Naphtalinreihe.
(Rosinduline.)

Im Verlaufe ihrer Untersuchungen war es den beiden Forschern gelungen, einen dem Azophenin analogen, der Naphtalinreihe angehörigen Körper, das Anilidonaphtochinonanil,



darzustellen. Dieser Körper[1]) bildet sich beinahe bei allen Reaktionen, welche in der Benzolreihe zum Azophenin führen, so aus allen Nitrosonaphtolen und aus Benzolazo-α-naphtol beim Zusammenschmelzen mit Anilin und salzsaurem Anilin, aus Nitrosophenyl-α-naphtylamin und ähnlichen Nitrosobasen beim Erhitzen der salzsauren Salze mit Anilin in eisessigsaurer Lösung; man erhält diese Substanz aus Benzolazo-α-naphtyamin und aus Benzolazo-aethyl und phenyl-α-naphtylamin, welche keinen Sauerstoff enthalten, wenn man letztere Azobasen mit Anilin und salzsaurem Anilin in 50% Essigsäure unter Druck erhitzt. Aus allen Substanzen, welche das Anilidonaphtochinonanil zu liefern vermögen, entsteht unter gewissen Umständen ein roter Farbstoff, ein Phenylrosindulin,[2]) das Phenylderivat eines von O. Fischer und E. Hepp Rosindulin



1) Lieb. Ann. **256**, 234.
2) Lieb. Ann. **256**, 235.

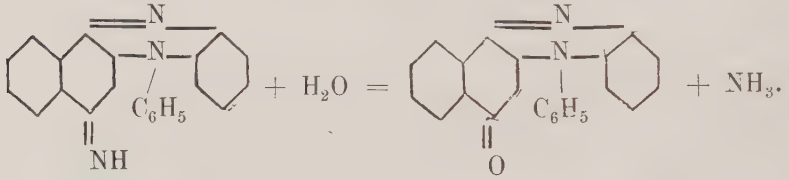
genannten Körpers Die Bildung des Rosindulins[1]) erfolgt nach der Gleichung

$$C_6H_5{-}N{=}N{-}C_{10}H_6NH_2 + C_6H_5NH_2HCl = C_{22}H_{15}N_3HCl + NH_3 + H_2$$

Benzolazo-α-naphtylamin salzs. Anilin salzs. Rosindulin.

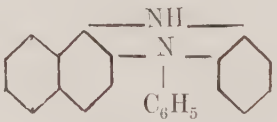
Der Wasserstoff tritt nicht als solcher aus, sondern verwandelt ein anderes Molekül des Azokörpers in die Hydrazoverbindung resp. in p-Naphtylendiamin und Anilin.

Aus dem eingehenden Studium des Rosindulins konnten O. Fischer und E. Hepp die entscheidenden Schlüsse für die Constitution der Induline ziehen. Das Rosindulin spaltet sich beim Erhitzen mit Salzsäure in einen sauerstoffhaltigen Körper, das Rosindon[2]) nach der Gleichung.

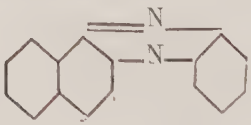


Rosindulin Rosindon.

Durch Reduktion des Rosindons im Wasserstoffstrom über glühenden Zinkstaub bildet sich zunächst Phenylhydronaphtophenazin



welches durch Abspaltung von Benzol in Naphtophenazin



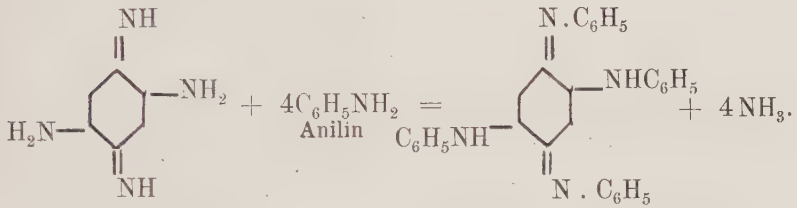
übergeht.

1) Lieb. Ann. 256, 237.
2) Lieb. Ann. 256, 239.

Durch diesen Abbau des Rosindulins war die Constition des Körpers einwandsfrei bewiesen. Die Rosinduline leiten sich vom Naphtophenazin ab.

B. Induline der Benzolreihe.
(Benzolinduline.)

Die Frage, welche Stellung den Amidogruppen im Azophenin zukomme, wurde gelöst. Die schon vermutete Parastellung fand darin ihre Bestätigung, dass das von Nietzki und Hagenbach dargestellte symmetrische Diamidochinondiimid[1]) beim Erhitzen mit salzsaurem Anilin eine Umlagerung in Azophenin erleidet.



Diamidochinondiimid — Azophenin = Dianilidochinonanil.

Der bedeutend schwierigere Abbau der Benzolinduline bis zum Phenazin gelang den beiden Forschern ebenfalls.

Durch Erhitzen eines Gemenges von Amidoazobenzol, Anilin und salzsaurem Anilin entstehen zwei Induline[2]) von der Zusammensetzung $C_{18}H_{13}N_3$ und $C_{24}H_{18}N_4$, von welch letzteren durch Phenylirung und Eintritt von Anilidogruppen sich die technisch wichtigen Induline $C_{30}H_{24}N_4$ und $C_{36}H_{27}N_5$ (das letztere von Witt bereits dargestellt) ableiten.

Zur Beweisführung für die Constitution der Benzolinduline wurde das Amidophenylindulin beziehungsweise das eine Imidgruppe weniger enthaltende Phenylindulin herangezogen von der Zusammensetzung $C_{24}H_{17}N_3$.

---

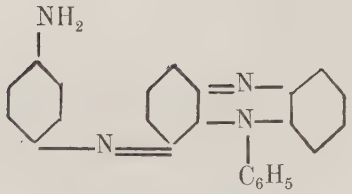
1) Lieb. Ann. **256**, 258.
2) Ber. XXIII. 839.

Für das Amidophenylindulin existiren zwei Formeln.

Amidophenylindulin[1])

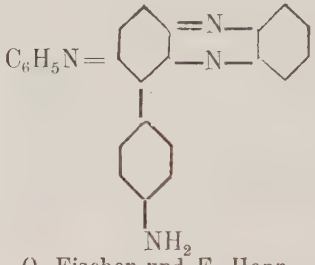
$C_{24}H_{18}N_4$.

1.



Schultz und Julius.

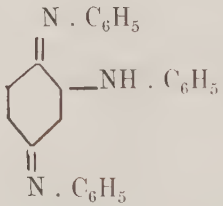
2.



O. Fischer und E. Hepp.

Bei Annahme der Constitutionsformel 1 musste bei der Spaltung neben Paraphenyldiamin auch Benzolindon entstehen. Da aber bei der Spaltung weder Phenylendiamin noch Benzolindon abgespalten wird, so gelangen O. Fischer und E. Hepp zur Formel 2.

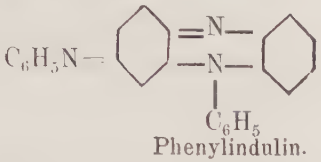
Durch Diazotiren lässt sich aus dem Amidophenylindulin die primäre Amidogruppe entfernen.[2]) Es konnte nun bewiesen werden, dass dieses entamidirte Indulin $C_{24}H_{17}N_3$ identisch ist mit einem Spaltungsprodukt des Azophenins dem Monoanilidochinondianil[3])



welches aus dem Azophenin durch Abspaltung von einem Molekül Anilin und Wasserstoff entsteht. Dieser Befund war

1) Lieb. Ann. **266**, 256.
2) Lieb. Ann. **262**, 257.
3) Lieb. Ann. **256**, 261.

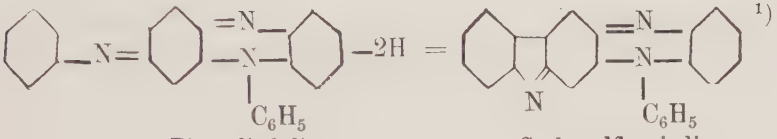
nun entscheidend für die Constitution der Benzolinduline. Demnach kommt dem Phenylindulin folgende Constitution zu.



Phenylindulin.

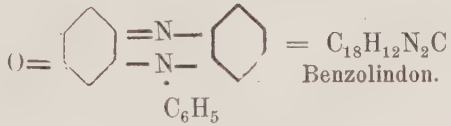
Hiemit steht auch das Verhalten desselben im Einklang.

Der durch Erhitzen oder Oxydation daraus entstehende Fluorindin ähnliche Körper entsteht wahrscheinlich durch Diphenylbildung.



Phenylindulin. Carbazolfluorindin.[1]

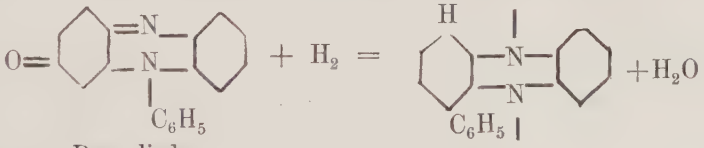
Mit Säuren wird das Phenylindulin in Anilin und das dem Rosindon analoge Benzolindon gespalten.



Benzolindon.

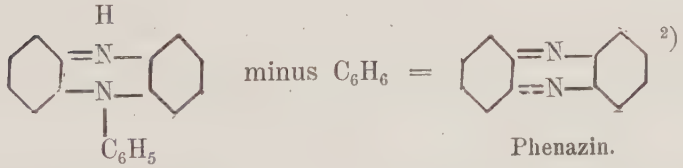
Dieses Benzolindon lässt sich durch Reduktion mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom zu Phenazin reduziren.

1)



Benzolindon.

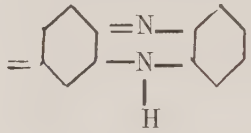
2)



Phenazin.

1) Lieb. Ann. **262**, 260.
2) Lieb. Ann. **266**, 254.

Die Benzolinduline sind wie die Rosinduline Parachinonderivate, welche den eigentümlichen Indulinring enthalten.

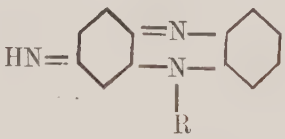


Für die bisher in grosser Anzahl dargestellten Induline geben O. Eischer und E. Hepp folgende Einteilung.

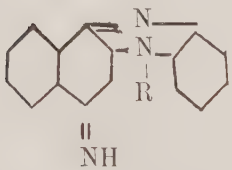
Einteilung der Induline nach O. Fischer und E. Hepp.[1]

I. Benzolinduline

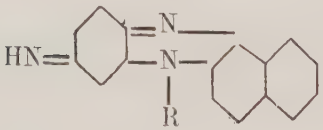
nach dem Schema



II. Rosinduline.

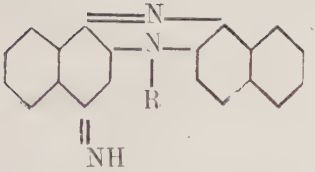


III. Isorosinduline.

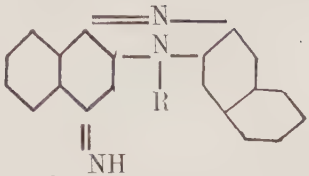


1) Lieb. Ann. 272, 310.

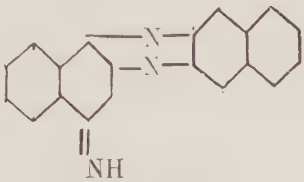
IV. Naphtindulinc.



s. α β Naphtindulintypus.



a. α β Naphtindulin.



αβ - ββ Naphtindulin.

Bezeichnung der Substituenten.

In den Indulinen werden die Benzolkerne mit B_1, B_2, B_3,
„ „ „ wird der Stickstoffkern mit Nr.,
„ „ „ werden die Naphtalinkerne mit Nt
bezeichnet, ferner die Substituenten mit 1, 2, 3 u. s. w. benannt. Mit B_1 Nt_1 wird immer derjenige Kern bezeichnet, welcher die Chinonimidgruppe enthält.

Charakteristisch für die Induline wie auch für alle übrigen Parachinonfarbstoffe, wie Methylenblau, Naphtolblau, Gallocyanin, Indazin u. s. w., ist ihre Umwandlung[1]) in Anilidosubstanzen durch Einwirkung von Anilinbasen, Paraphenylendiamin u. s. w. genau so, wie auch Chinon, Toluchinon etc. mit diesen Basen unter Einwirkung von Chinonaniliden reagiren.

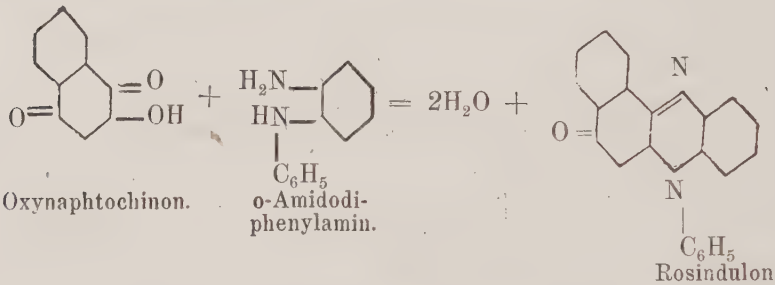
Eine Reihe von Arbeiten über die Induline in ihrer Beziehung zu den Eurhodinen und Safraninen haben Kehrmann und Messinger veröffentlicht.

Eine Bestätigung der von O. Fischer und E. Hepp unzweifhaft richtig erkannten Natur der Induline[2]) erbrachten

1) Lieb. Ann. 262, 262.
2) Ber. XXIII 2448.

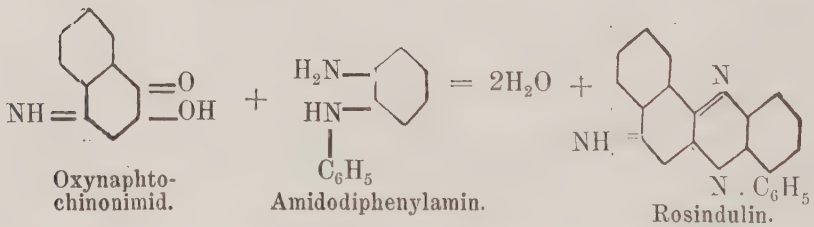
Kehrmann und Messinger durch eine neue Darstellung des Rosindon, welches sie im Gegensatz zu O. Fischer und E. Hepp Rosindulon nennen.

Dieses Rosindulon entsteht aus Oxynaphtochinon und Orthoamidodiphenylamin nach folgender Gleichung.[1])



Oxynaphtochinon. o-Amidodiphenylamin. Rosindulon.

Kehrmann und Messinger schlagen vor,[2]) die Indone mit Indulone zu bezeichnen, weil der Name Indon bereits für die Ketoinderderivate in Anspruch genommen sei. Das Rosindulin würde als Naphtophenylindulin, das Rosindulon als Naphtophenindulon zu bezeichnen sein. Eine weitere Stütze für die Richtigkeit der von O. Fischer und E. Hepp gewonnenen Strukturerkenntnis der Induline erbrachten Kehrmann und Messinger in einer direkten Synthese des Rosindulins durch Erhitzen von Oxynaphtochinonimid mit Amidodiphenylamin.[3]) Die Bildung des Rosindulins geht nach der Gleichung vor sich

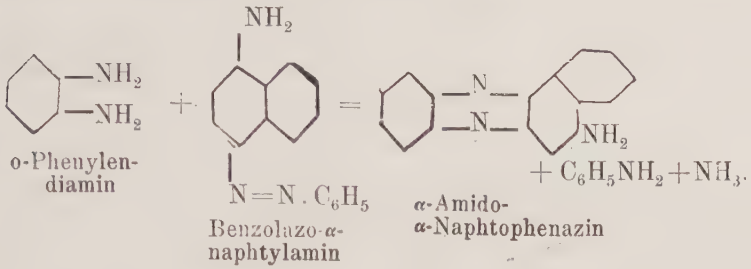


Oxynaphtochinonimid. Amidodiphenylamin. Rosindulin.

O. Fischer und E. Hepp erhielten durch Einwirkung von Orthophenylendiamin auf salzsaures Benzolazo-α-naphtyla-

1) Ber. XXIV. 587.
2) Ber. XXIV. 591.
3) Ber. XXIV. 588.

lamin[1]) bei Gegenwart von Alkohol einen Körper von der Zusammensetzung $C_{16}H_{11}N_3$ ein α-Amido-α-naphtophenazin[2]) nach der Gleichung

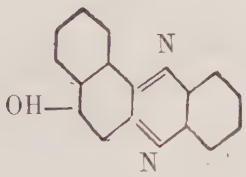


o-Phenylendiamin — Benzolazo-α-naphtylamin — α-Amido-α-Naphtophenazin

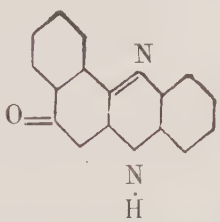
Dieser mit dem von O. N. Witt aus o-Amidoazotoluol und α-Naphtylamin dargestellten Eurhodin $C_{17}H_{13}N_3$ analoge Körper gibt beim Erhitzen mit Salzsäure unter Ammoniakabspaltung ein α-Naphteurhodol von der Zusammensetzung $C_{16}H_{10}N_2O$[3]).

Diesem Körper können nach Kehrmann folgende zwei Formeln zuerkannt werden.

I.



II.

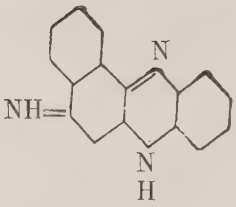


[4])

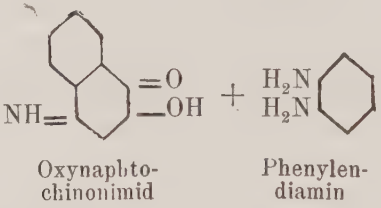
Bei Annahme der Formel I sollte das Condensationsprodukt aus β-Oxy-α-naphtochinon und Phenylendiamin verschieden sein von dem α-Naphteurhodol, da es die Formel II besitzen sollte. Das Condensationsprodukt ist aber identisch mit dem Naphteurhodol von O. Fischer und E. Hepp. Bei Annahme der Formel I käme man für das entsprechende Eurhodin zu einer Chinondiimidformel, welche keine Amidogruppe enthält.

---

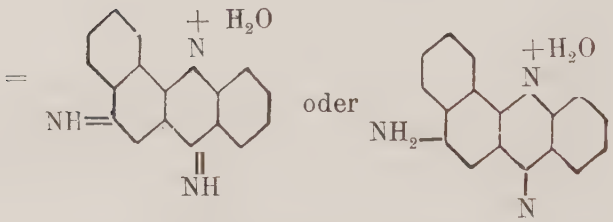
1) Ber. XXIII. 845.
2) Ber. XXIII. 846.
3) Ber. XXIII. 846.
4) Ber. XXIII. 2451.



Als Beweis hiefür führt Kehrmann die Bildung des α-Amidonaphtophenazins von O. Fischer und E. Hepp aus Oxynaphtochinonimid und Phenylendiamin an.



Oxynaphto-chinonimid | Phenylen-diamin



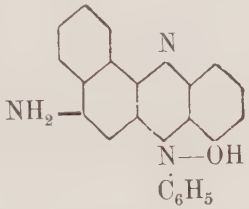
α-Amidonaphtophenazin.

O. Fischer und E. Hepp[1]) glauben, dass die Eigenschaften der Amidoazine besser mit der Amidoformel als mit der Chinonimidformel im Einklang stehen, nehmen aber doch an, dass die nicht in der Amidogruppe dialkylirten Amidoazine und die Eurhodole desmotrope Körper seien. Die beiden desmotropen Formen werden existenzfähig, sobald man das die Erscheinung der Tautomerie verursachende bewegliche Wasserstoffatom durch Alkyle ersetzt.[2])

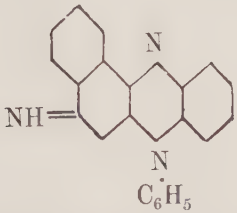
O. Fischer und E. Hepp[3]) führen gegen die letztere Formel an, dass die Eurhodine diazotirbar sind, und halten

1) Ber. XXIV. 585.
2) Ber. XXIV. 585.
3) Ber. XXIII. 2788.

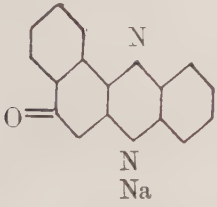
beide Formeln für tautomer. Man muss demnach allerdings annehmen,[1]) dass die Eurhodine wie das Rosindulin eine Amidogruppe enthalten; aber das gilt nur für die Salze der Basen, welche sich von einer Formel

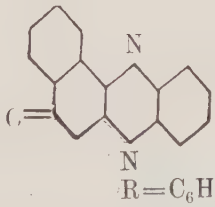


ableiten, während das freie Rosindulin der Chinonimidformel entspricht.



Wird das Naphteurhodolnatrium[2]) von der Chinonimidformel abgeleitet, so zeigt sich die Analogie mit den Rosindulonen auch in den Formeln, und das Metall erscheint am Stickstoff gebunden.





$R = C_6H_5$, CH_3 u. s. w.

Dadurch, dass das Metall durch Alkyl ersetzt werden kann, kam man zum Rosindulon. Damit war die Constitution des Naphteurhodols bewiesen. Auch die tautomere Form des Naphteurhodols scheint nunmehr bewiesen[3]).

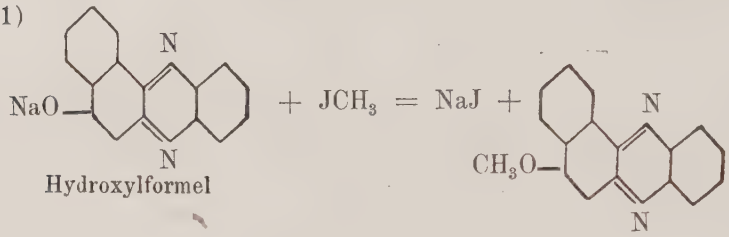
---

1) Ber. XXIV. 2168.
2) Ber. XXIV. 2170.
3) Ber. XXIV. 2175.

*

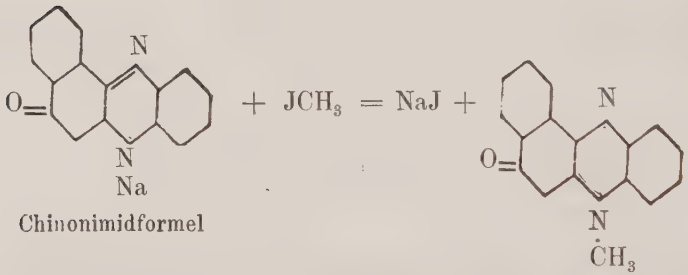
Durch die Einwirkung von Jodmethyl auf Eurhodolnatrium ist jeder Zweifel an die Zulässigkeit der Chinonimidformel neben der Hydroxylformel definitiv behoben.

1)



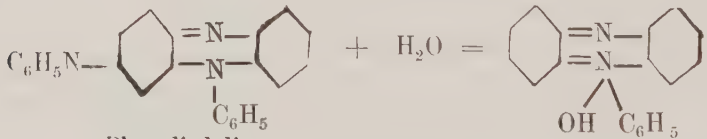
Hydroxylformel

2)



Chinonimidformel

Die Studien in der Indulingruppe von O. Fischer und E. Hepp brachten auch neue Anhaltspunkte für die Constitution der Safranine. Unter den Spaltungsprodukten des Phenylindulins mit Eisessig und Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure befindet sich ein brauner Körper, welcher aus dem Phenylindulin durch Aufnahme von Wasser entsteht, und für welchen die beiden Forscher wegen der starken Basicität die Orthochinonformel (Safraninformel) aufstellen[1]).

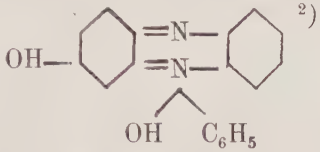


Phenylindulin

Dieser Körper geht durch Erhitzen mit Salzsäure in ein Oxyderivat über, welches O. Fischer und E. Hepp für ein

1) Lieb. Ann. 266, 251.

Oxyphenazoniumderivat[1]) halten, weil der Körper durch wasserentziehende Mittel nicht in Benzolindon übergeht.



[2])

Oxy-N-Phenylphenazoniumhydrat.

Wir begegnen hier wieder der von Bernthsen im Strukturbild des Phenosafranins angenommenen Phenazoniumgruppe.

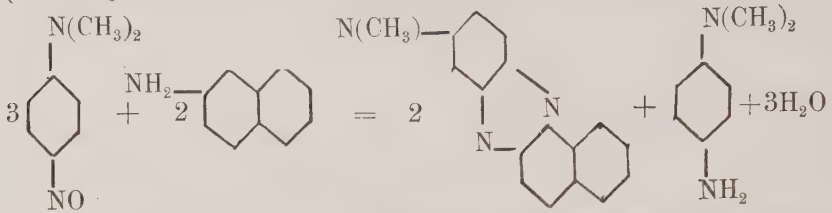
Beim Studium der Induline begegnet man auf Schritt und Tritt den Safraninen[3]) und lassen sich beide Gruppen nur gemeinschaftlich behandeln. So sind die Rosinduline den Safraninen ausserordentlich ähnlich. Noch grösser ist die Uebereinstimmung mit den Azinen,[4]) welche durch Einwirkung von Nitrosobasen auf Diphenylmetaphenylendiamin entstehen. Nur der Umstand, dass die Basen der Azine sauerstofffreie Azine sind, berechtigt, dieselben den Indulinen beizuzählen. Auch finden zwischen den Indulinen und Safraninen zahlreiche Uebergänge statt, so dass man oft im Zweifel ist, ob die Substanzen der einen oder anderen Gruppe angehören. Die in den Indulinen vorhandene Parachinonform geht durch Wasseraddition oder durch Oxydationsmittel in die Orthochinonform der Safranine über und umgekehrt.

Nach O. N. Witt sind die Safranine amidirte Azoniumbasen,[5]) während die Constitution der Eurhodine diese als Amidoderivate der Azine erwiesen hat. Der Zusammenhang der beiden Farbstoffklassen wurde nun von O. N. Witt bewiesen durch die Einwirkung von Nitrosodimethylanilin und seiner Homologen auf primäre und secundäre Amine mit besetzter Parastellung. Lässt man Nitrosodimethylanilin auf Naphtyl-

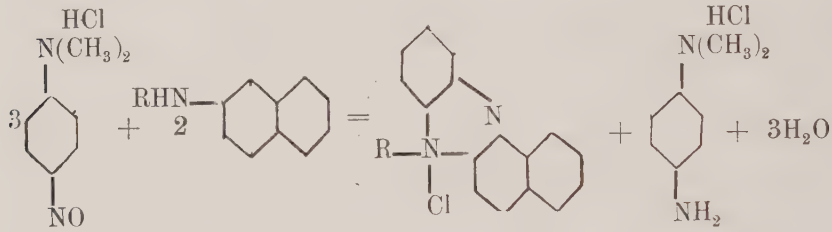
---

1) Lieb. Ann. **266**, 253.
2) Lieb. Ann. **266**, 253.
3) Lieb. Ann. **266**, 258.
4) Lieb. Ann. **262**, 263.
5) Ber. XXI. 719

amin einwirken, so entsteht Dimethylphenylnaphteurhodin (Dimethylamidonaphtophenazin).

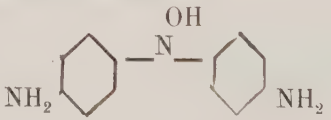


Ersetzt man in dem Reaktionsgemisch das β-Naphtylamin durch entsprechende Mengen der von demselben sich ableitenden secundären Basen, so entstehen die dazu gehörigen Azoniumbasen oder Safranine.



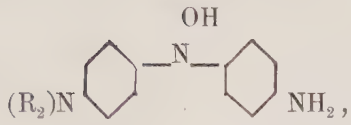
In dem experimentellen Beweis dieser Zusammengehörigkeit eines Eurhodins und eines Safraninfarbstoffes glaubt Witt eine neue Stütze für die Richtigkeit der von ihm angenommenen Constitutionsformel der Safranine gefunden zu haben.

Körner und Schraube[1]) widerlegen die zuerst von Nietzki, dann von Schweitzer und später von O. N. Witt aufgestellte Behauptung, dass durch gemeinschaftliche Oxydation von alkylirten Paraphenylendiamin und zwei Molekülen Anilin ein anderes alkylirtes Safranin entstünde, als bei der Oxydation von Paraphenylendiamin 1 Molekül alkylirtem Anilin und 1 Molekül Anilin. Die von Nietzki, Schweitzer und Witt gemachte irrige Behauptung hat ihren Grund darin, dass nach der zweiten Methode zwei Indamine entstehen



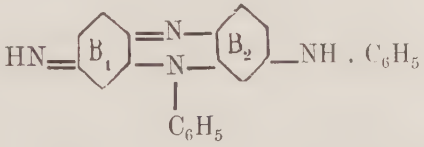
1) Chemiker-Zeitung Nr. 18; 1893.

und



wodurch die Bildung von zwei Safraninen, Dialkylsafranin und Safranin, bedingt wird. Oxydirt man zunächst Paraphenylendiamin mit alkylirtem Anilin und setzt das Anilin erst dann zu, wenn kein freies Paraphenylendiamin mehr nachweisbar ist, so resultirt das gleiche alkylirte Safranin wie nach der ersten Methode. Die Dimethyl- und Diaethylsafranine sind identisch. Der Beweis für die unsymmetrische Constitution ist hiemit aufgehoben und die Frage betreffend der Lagerung der basischen Gruppen, ob symmetrisch, ob asymmetrisch wieder offen.

Während nach O. N. Witt und Nietzki die Phenosafraninbase als Ammoniumbase zu betrachten ist, kommen O. Fischer und E. Hepp auf Grund einer neuen Synthese des Phenosafranins zu dem Schluss, dass das Phenosafranin ebenso wie die durch Phenyliren der Safranine entstehenden Mauveine als symmetrische Induline[1]) aufzufassen sind. Reinhold Wolf[2]), hatte aus Diphenylphenylendiamin und Nitrosoanilin einen Körper erhalten von der Zusammensetzung $C_{24}H_{18}N_4$ ein B_2 4 — Anilidoindulin, für welchen er die Formel

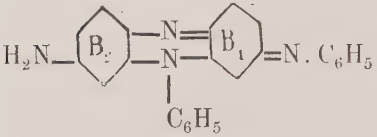


aufstellt. Dieser Körper ist identisch[3]) mit dem Phenomauvein, welches O. Fischer und E. Hepp aus Nitrosodiphenylamin und Anilin erhalten hatten. Damit ist der Beweis für die Symmetrie der Mauveine gegeben. Das Phenomauvein kann dieser Syn-

1) Ber. XXVI. 1195.
2) Lieb. Ann. **272**, 215.
3) Ber. XXVI. 1195.

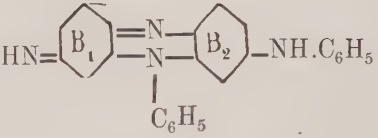
these gemäss nur in zweifacher Weise aufgefasst werden, wie die folgenden Bilder ausdrücken.

I.



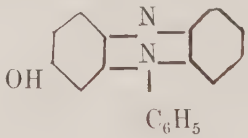
oder

II.

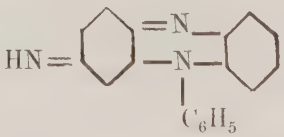


Beide Formeln sind wahrscheinlich tautomer. Jedoch spricht der Umstand, dass sich in dem Indulin eine freie Amidogruppe nicht nachweisen lässt, dafür, dass vielleicht die zweite Formel vorzuziehen ist. Der ganze Unterschied zwischen den bisher als Induline und Mauveine bezeichneten Körperklassen beruht darin, dass die Mauveine eine symmetrische, die Benzolinduline eine asymmetrische Struktur besitzen.

In den Eigenschaften eines von O. Fischer und E. Hepp aus dem einfachsten Safranin $C_{18}H_{14}N_3Cl$ dargestellten und Aposafranin[1]) genannten Körpers fanden die beiden Forscher eine neue Stütze für den Zusammenhang der Safranine mit den Indulinen. Erwärmt man diesen Körper mit Anilin, so entsteht das salzsaure Salz des Indulins $C_{18}H_{13}N_3$. Dieses Salz löst sich in Mineralsäuren rotviolett. Beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure wurde Benzolindonhydrat

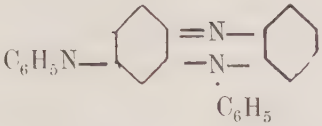


erhalten. Nach diesen Eigenschaften scheint es sicher zu sein, dass in diesem Körper das einfachste Indulin[2]) vorliegt



1) Ber. XXVI. 1655.
2) Ber. XXVI. 1656.

da dasselbe durch Erhitzen mit Anilin fast glatt in Phenylindulin



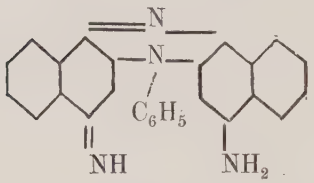
übergeht. Da dieses Phenylindulin sich als identisch erwies mit dem von den beiden Forschern früher aus Azophenin, sowie aus dem Amidophenylindulin der Amidoazobenzolschmelze erhaltenen Phenylindulin, so ist der Nachweis erbracht, dass die Safranine durch Behandeln mit Anilin in Induline übergehen. Der Vorgang bei der Ueberführung des Aposafranins in Benzolindulin lässt sich durch Abspaltung von Salzsäure erklären, vorausgesetzt, dass die für die Safranin-constitution zur Zeit angenommene Ammoniumform richtig ist.

Durch die Wegnahme von Salzsäure geht somit gleichzeitig die Orthochinonform in die Parachinonform über. Als weiterer Beweis, in wie naher Beziehung die Induline zu den Safraninen stehen, kann die Geschichte des Magdalarot angeführt werden. Dieser interessante Farbstoff wurde anfangs von Hoffmann und Geyger[1]) der Rosanilingruppe zugeteilt, später nach dem Bekanntwerden der Induline und Safranine zuerst den Indulinen[2]) zugezählt, dann von Julius[3]) auf Grund des Verhaltens seines Platinsalzes als Safranin aufgefasst. Die neuesten Untersuchungen von O. Fischer und E. Hepp[4]) erklären nun das Magdalarot als ein symmetrisches Indulin. Zu dieser Auffassung gelangten die beiden Forscher durch die Synthese zweier neuer Induline des Naphtylvioletts und Naphtylblaus, welche analoge Zusammensetzung wie das Magdalarot zeigen.

1) Ber. XIX. 1365.
2) Ber. IX. 1107.
3) Ber. XIX. 1367.
4) Ber. XXVI. 2235.

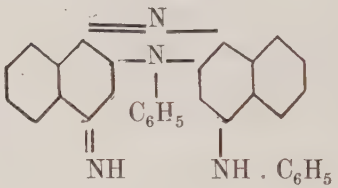
Diese beiden Körper entstehen durch innere Condensation des Benzolazophenyl-α-naphtylamins bei Gegenwart von α-Naphtylamin in Anilinlösung. Uebertragt man diese Reaktion auf das Benzolazo-α-naphtylamin und erhitzt dieses mit Phenol auf 130°, so bildet sich ein dem Magdalarot täuschend ähnlicher Farbstoff, das Naphtylrot. Wird nun Amidoazonaphtalin mit Phenol auf 130° erhitzt, so erhält man das Magdalarot. Aus allen diesen Farbstoffen liesen sich beim Spalten mit concentr. Salzsäure die entsprechenden Indone gewinnen. Die Zusammensetzung dieser Farbstoffe zeigen die folgenden Bilder:

I.



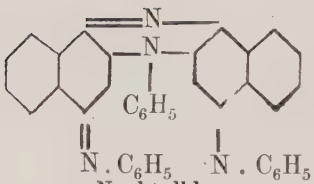
Naphtylrot.

II.



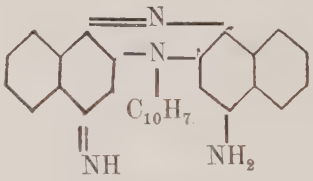
Naphtylviolet.

III.



Naphtylblau.

IV.

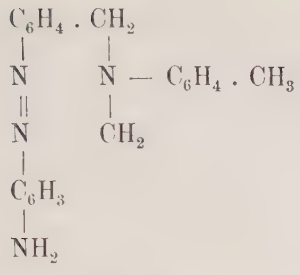


Magdalarot.

Rückblick.

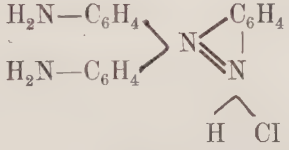
Die Schwierigkeit, sich eine klare Vorstellung von dem Bau der Safranine zu verschaffen, lag meiner Ansicht nach in der Aufklärung einer dem Safranin eigentümlichen stark basischen Gruppe.

So finden wir bereits in den ersten Arbeiten von Witt im Strukturbild des Safranins, welches diesen Körper als Azokörper zeigt



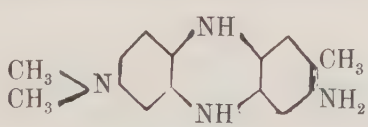
eine Gruppe $CH_2-\overset{|}{N}-CH_2$, welche die Bindung mit den übrigen Resten des Moleküls übernimmt.

Bei der Darstellung des Safranins aus Paradiamidodiphenylamin und Anilin war Nietzki eine stark basische, den Ammoniumgruppen analoge Gruppe, welche weder acetylirt noch diazotirt werden konnte, aufgefallen. Er nimmt im Safraninmolekül den Rest des Paradiamidodiphenylamins $H_2\overset{p}{N}-C_6H_4-\underset{|}{N}-C_6H_4\overset{p}{N}H_2$ an und spricht die Vermutung aus, dass die basische Gruppe aus dem Stickstoff dieses Restes und dem Stickstoff des angelagerten Monamins bestünde, und kommt somit zu einer dem Rosanilin analogen Safraninformel



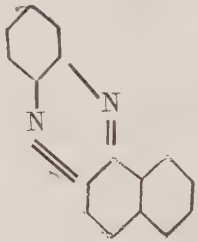
Safraninchlorhydrat.

Die Safranine sind nach Nietzki das Produkt einer zweiten Reaktionsphase. In dem Strukturbild eines der Zwischenprodukte, die der Toluylenblaugruppe von Witt zugehören, und deren Aufklärung wir Andressen und Bernthsen verdanken, finden wir für die Leukoverbindung des Toluylenrots eine Constitutionsformel, welche diesen Körper als ein Derivat des Hydrophenazins erscheinen lässt



Dadurch war man auf den richtigen Weg gekommen.

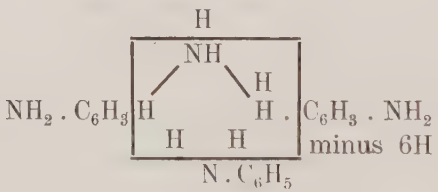
O. N. Witt hatte durch Einwirkung von salzsaurem α-Naphtylamin auf o-Amidoazokörper Farbstoffe erhalten, die er mit dem Namen Eurhodine belegte. Diese Farbstoffe zeigen grosse Aehnlichkeit mit den Gliedern der Toluylenrotgruppe und ebenfalls eine Stickstoffverkettung.

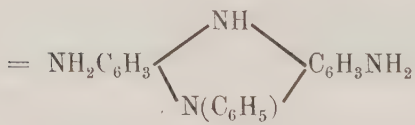


Eurhodin (Witt).

Dass die Annahme, die Glieder der Toluylenblaugruppe als Derivate des Phenazins zu betrachten, richtig war, konnten Bernthsen und Schweitzer experimentell beweisen, indem es ihnen gelang, das durch Zusammenschmelzen von p-Phenylendiamin und Metatoluylendiamin erhaltene Toluylenblau bis zum Phenazin abzubauen. Daraus schliesst Bernthsen, dass das Phenazin nicht nur die Muttersubstanz der Toluylenrotgruppe, sondern auch der Safranine ist.

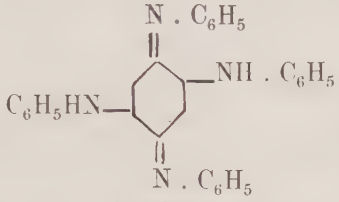
Die Leukoverbindung des Phenosafranins entsteht durch Oxydation eines Gemenges gleicher Moleküle Paradiamidodiphenylamin und Anilin nach folgender Gleichung





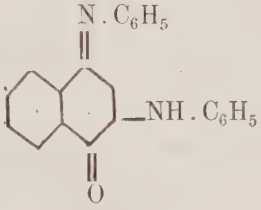
Das Leukophenosafranin repräsentirt sich hiemit als das Diamidoderivat des in einer Imidgruppe phenylirten Hydrophenazins.

Der Schlüssel zum Eingang in die Gruppe der den Safraninen so nahestehenden Induline ruhte in der Strukturerkenntniss des Azophenins. Dieser Körper ist als regelmässiges Zwischenprodukt in den Indulinschmelzen zu finden. O. N. Witt fasst zunächst das Azophenin als einen Azokörper von sehr complizirter Struktur auf, in welchem auf der einen Seite einer oder mehrerer Azogruppen —N=N— der Phenylrest, auf der andern aber ein bis dahin noch nicht erforschtes Radikal sitzt. O. Fischer und E. Hepp erkannten und bewiesen das Azophenin als ein Chinonanilidderivat, in welchem die Anilidogruppen zu einander in Parastellung stehen



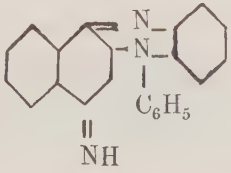
Azophenin.

Ebenso gelang es ihnen in der Naphtalinreihe ein dem Azophenin analoges Anilidonaphtochinonanil

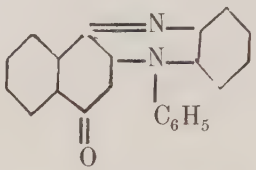


darzustellen.

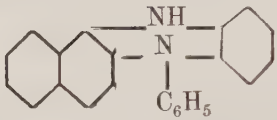
Aus den Spaltungsprodukten dieser beiden Körper konnten die entscheidenden Schlüsse für die Constitution der Induline gezogen werden. Aus allen Substanzen, welche das Anilidonaphtochinonanil zu liefern vermögen, entsteht unter gewissen Bedingungen das Phenylderivat eines Rosindulins



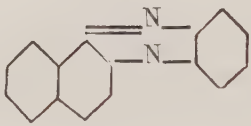
Dieses Rosindulin spaltet sich beim Erhitzen mit Salzsäure in einen sauerstoffhaltigen Körper, das Resindon,



welches zunächst durch Reduktion in Phenyhydronaphtophenazin

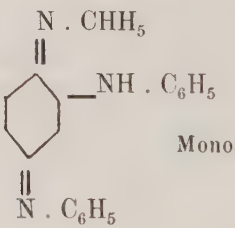


und dann durch Abspaltuug von Benzol C_6H_6 in Naphtophenazin übergeht



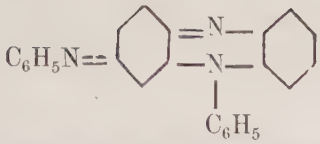
Die Rosinduline waren dadurch als Derivate des Naphtophenazins bewiesen.

Für den Constitutionsbeweis der Benzolinduline wurde von O. Fischer und E. Hepp ein Spaltungsprodukt des Azophenins, das Monoanilidochinondianil herangezogen.

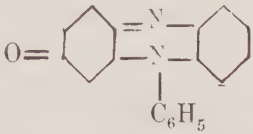


Monoanilidochinondianil.

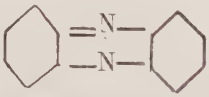
Dieser Körper ist identisch mit einem entamidirten Indulin $C_{24}H_{17}N_3$, welches durch Diazotiren aus einem Phenylindulin



hervorging. Dieses Phenylindulin wird mit Säuren in das dem Rosindon analoge Benzolindon gespalten,



welches durch Reduktion mit Zinkstaub sich zu Phenazin reduziren lässt

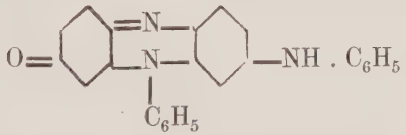


Phenazin.

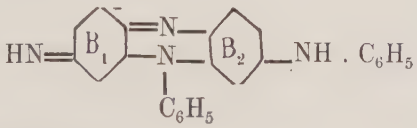
Sowohl die Rosinduline wie die Benzolinduline sind Parachinonderivate.

Beim Studium der Induline begegnet man stets den Safraninen. O. Fischer und E. Hepp haben gezeigt, dass die Parachinonform der Induline durch Wasseraddition oder durch Oxydationsmittel leicht in die Orthochinonform der Safranine übergeht und umgekehrt.

Deshalb richtete sich ihre Aufmerksamkeit auch auf die Safranine. Dadurch, dass es den beiden Forschern gelang, aus Nitrosophenol und Diphenylmetaphenylendiamin ein Mauvindon[1])



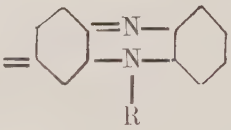
zu gewinnen, welches in seinen Eigenschaften dem Rosindon vollkommen gleicht, und ausserdem das von R. Wolf dargestellte $B_2$4 Anilidoindulin



1) Ber. XXVI. 1195.

mit dem Phenomauvein zu identificiren, war der Beweis erbracht, dass die Safranine ebenfalls als Induline zu betrachten sind.

Der ganze Unterschied der bisher als Induline und Mauveine (Safranine) bezeichneten Körperklassen besteht darin, dass die Mauveine eine symmetrische, die Benzolinduline eine asymmetrische Struktur besitzen. Das Molekülskelett ist in beiden Fällen dasselbe.



Am Schlusse dieser Abhandlung gereicht es zur mir angenehmen Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Otto Fischer, für das rege Interesse und die freundliche Beihilfe, die er vorliegender Arbeit angedeihen liess, meinen ehrerbietigen Dank auszusprechen.

Litteratur-Nachweis.

Ber. = Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft.
Lieb. Ann. = Justus Liebig's Annalen der Chemie.

A. W. Hoffmann und A. Geyger. Ueber einige von den aromatischen Azodiaminen abstammende Farbstoffe. Ber. V. 472—476.

A. W. Hofmann und A. Geyger. Ueber einige von den aromatischen Azodiaminen abstammende Farbstoffe. Ber. V. 526—533.

C. Kimich. Einwirkung aromatischer Amine auf Nitrosophenol und Nitrosodimethylanilin. Ber. VIII. 1026—1032.

F. v. Dechend und H. Wichelhaus. Ueber Einwirkung von Anilin auf Nitrobenzol. Ber. VIII. 1609—1615.

M. Salzmann und H. Wichelhaus. Ueber Trinaphtylendiamin. Ber. IX. 1107—1108.

R. Nietzki. Ueber amidirte Azoverbindungen der Toluylreihe. Ber. X. 662—669.

Otto N. Witt. Wechselwirkung von Amiden mit Amidoazokörpern. Ber. X. 873—877.

O. N. Witt. Ueber die Einwirkung primärer Amine auf Diphenylnitrosamin. Ber. X. 1309—1312.

O. N. Witt. Ueber neue Farbstoffe. Ber. XII. 931—939.

R. Nietzki. Ueber die Farbstoffe der Safraninreihe. Ber. XVI. 464—478

O. N. Witt. Zur Kenntniss der Induline. Ber. XVII. 74—76.

O. N. Witt. Ueber die Eurhodine, eine neue Klasse von Farbstoffen. Ber. XIX. 441–448.

Paul Julius. Ueber die Zusammensetzung des Magdalaroths. Ber. XIX. 1365—1368.

M. Andresen. Safranin und Methylenblau. Ber. XIX. 2212—2217.

A. Bernthsen und H. Schweitzer. Das Phenazin (Azophenylen) als Muttersubstanz von Farbstoffen. Ber. XIX. 2604—2607.

A. Bernthsen. Zur Constitution der Safranine. Ber. XIX. 2690—2693.

R. Nietzki. Zur Geschichte der Safraninfarbstoffe. Ber. XIX. 3017–3022.

Otto N. Witt. Zur Constitution der Safranine. Ber. XIX. 3121—3124.

A. Bernthsen. Zur Constitution der Safranine. Ber. XX. 179—180.

O. N. Witt. Zur Kenntniss der Induline und Azophenine. Ber. XX. 1538—1541.

Otto Fischer und Eduard Hepp. Ueber Azophenine und Induline. Ber. XX. 2479—2484.

O. N. Witt. Zur Kenntniss des Azophenins. Ber. XX. 3659—2660.

Otto Fischer und Eduard Hepp. Ueber Azophenin und Chinonanilide II. Ber. XXI. 676—684.

O. N. Witt. Ueber Eurhodine und Safranine. Ber. XXI. 719—725.

Otto Fischer und Eduard Hepp. Ueber Azophenin und Induline III. Ber. XXI. 2617—2624.

Otto Fischer und Eduard Hepp. Zur Kenntniss der Induline. Ber. XXIII. 838—841.

Otto Fischer und E. Hepp. Oxydation des Orthophenylendiamins II. Ber. XXIII. 841—847.

F. Kehrmann. Zur Constitution der Eurhodine, Induline und verwandter Farbstoffe. Ber. XXIII. 2446—2454.

Otto Fischer und Eduard Hepp, Oxydationsprodukte von Orthodiaminen und Orthoamidophenolen III. Ber. XXIII. 2787—2789.

F. Kehrmann und J. Messinger. Ueber Beziehungen der Eurhodine zu den Indulinen und Safraninen. Ber. XXIV. 584—592.

F. Kehrmann und J. Messinger. Ueber Beziehungen der Eurhodine zu den Indulinen und Safraninen. Ber. XXIV. 2167—2175.

H. Caro. Ueber die Entwicklung der Theerfarbenindustrie. Ber. XXV. Ref. 955—1105.

Otto Fischer und Eduard Hepp. Zur Constitution der Mauveine. Ber. XXVI. 1194—1196.

Otto Fischer und Eduard Hepp. Notitz über die Beziehungen der Safranine und Induline. Ber. XXVI. 1655—1657.

Otto Fischer und Eduard Hepp. Notiz über Naphtylroth und Magdalaroth. Ber. XXVI. 2235—2236.

Otto Fischer und E. Hepp. Studien in der Indulingruppe I. II. III. IV. Lieb. Ann. (I.) **256**, 233—263; (II.) **262**, 237—264; (III.) **266**, 249—263; (IV.) **272**, 306—354.

G. Körner und K. Schraube. Sitzungsbericht der chemischen Gesellschaft zu Heidelberg vom 17. Februar 1893. Chemiker-Zeitung Nr. 18, 1893.

Hermann v. Fehling. Neues Handwörterbuch der Chemie III. 789—796.

Gustav Schultz. Chemie des Steinkohlentheers, zweite Auflage.

Verfasser vorstehender Abhandlung, katholischer Confession, geboren am 3. August 1864 in Isny, besuchte die Volksschule und die kgl. Studienanstalt in Landshut bis zum Uebertritt in die 7. Klasse, um sich hierauf der pharmazeutischen Laufbahn zu widmen. Nach der gesetzlich vorgeschriebenen Lehr- und Servirzeit bezog derselbe die Universitäten München und Erlangen. Nach Ablegung der pharmazeutischen Approbationsprüfung setzte der Verfasser seine Studien im chemischen Institute zu Erlangen unter Leitung des Herrn Professors Dr. Otto Fischer fort und wurde nach Einreichung dieser Abhandlung am 11. Juli 1894 zum Doctor philosophiae promovirt. Die einschlägigen Belege über seinen Lebenslauf brachte Verfasser vor dem Rigorosum der hohen philosophischen Fakultät zu Erlangen in Vorlage.

Buchdruckerei der Jos. Kösel'schen Buchhandlung in Kempten.

Buchdruckerei der Jos. Kösel'schen Buchhandlung in Kempten.